



TITLE:

Dynamic Jahn-Teller系のカオスと
量子化((3)化学反応、トンネル現象
における半古典理論,京大基研短期
研究会「量子カオス:理論と実験の
現状」,研究会報告)

AUTHOR(S):

山崎, 久嗣; 夏目, 雄平; 寺井, 章; 中村, 勝弘

CITATION:

山崎, 久嗣 ...[et al]. Dynamic Jahn-Teller系のカオスと量子化((3)化学反応、トンネル現象
における半古典理論,京大基研短期研究会「量子カオス:理論と実験の現状」,研究会報告
(. 物性研究 2003, 80(1): 133-138

ISSUE DATE:

2003-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97519>

RIGHT:

Dynamic Jahn-Teller 系のカオスと量子化

千葉大学 自然科学研究科 山崎 久嗣¹, 夏目 雄平

大阪市立大学 工学研究科 寺井 章, 中村 勝弘

結晶中において不純物として遷移金属イオンを含む Jahn-Teller 系を選び、さらにこの系において代表的な $E_g \otimes e_g$ モデルを研究対象とする。これは 2 次元格子振動のモード e_g と 2 重縮退した電子状態 (2 準位 E_g) が結合したものである。この系では、Berry 位相の研究により明らかなように、断熱ポテンシャル面交差 (conical intersection) の特異点が発生する。また、現実の結晶ではポテンシャルに非調和項が生じる。この系をまず古典力学で考察し、カオスの発生を確認する。さらに全系の量子化をおこない、カオスの量子論的兆候を探る。

1 Jahn-Teller 系について

量子カオスが現れる現実的な系として、遷移金属イオン中に含まれる縮退した E_g 軌道をもつ電子状態 (2 準位系) と格子振動モード e_g (振動モードの 2 つを Q_1, Q_2 と表す) が結合した系を考察する。この系はダイナミックヤーンテラー効果 (DJTE) を起こす典型的な系であり、遷移金属化合物における常磁性との関連で伝統的に議論されてきた [1]。その量子ハミルトニアンは

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_2^2} \right) \mathbf{I} + \frac{\omega^2}{2} (Q_1^2 + Q_2^2) \mathbf{I} + k \begin{bmatrix} Q_1 & Q_2 \\ Q_2 & -Q_1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

となる。ここで、 \mathbf{I} は単位行列である。電子軌道 E_g の基底は $u = |3z^2 - r^2\rangle$ と $v = |x^2 - y^2\rangle$ としている。また、 k は電子状態と振動モードの結合パラメータである。式 (1) のハミルトニアンの断熱ポテンシャルに相当するものは図 1 に示すようにメキシカン帽子の形状を持っている。図 1 では $Q_1 = \rho \cos \theta, Q_2 = \rho \sin \theta$ と表している。その最小値は任意の角度 θ に対して $\rho = \rho_0 = k/\omega^2$ の位置にある。つまりこのポテンシャルは安定点が無限に縮退している。式 (1) の量子準位は既に比較的小さな次元の行列で数値計算されており、また DJTE の問題として議論されている [2]。近年このモデルは幾何学的位相の発現という視点から調べられている [3]。さらに、結晶の対称性から得られる 3 回対称場の影響は

¹E-mail: hisa@physics.s.chiba-u.ac.jp

$U_A(\mathbf{Q}) = (b/3)(Q_1^3 - 3Q_1Q_2^2)$ という非調和項として与えられる。これは立方対称群の操作に対して不変な形である [1]。この 3 回対称場を加えた系 $H = H_0 + U_A$ については、O'Brien[4] は電子状態が ρ_0 にいるとした近似を用いて低エネルギー状態を近似的に計算した。

他方、電子との結合を考えず、非調和項だけ取り入れた格子系はカオスを示す標準モデルであるヘノンハイレス系としてよく知られている。今回我々は、ハミルトニアン H_0 及び H を古典化して力学変数の相空間における時間発展を調べ、カオスが発生することを数値計算により示す。さらに電子状態に対する量子準位の大規模計算を実行し、量子カオスという観点から準位統計などを調べる。

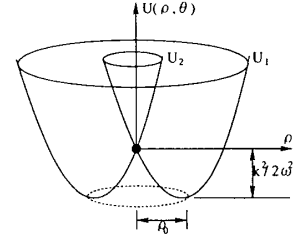


図 1: 断熱ポテンシャル

2 古典化(古典ダイナミクス)

ここでまず、式 (1) を古典化する [5]。電子系を速い量子変数としてパウリ行列 $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ で置き換え、原子核運動を遅い古典変数 \mathbf{Q}, \mathbf{P} で表現する。すると、ハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2}(P_1^2 + P_2^2) + V(\mathbf{Q}) + \frac{k}{2}(\mathbf{Q} \cdot \sigma) \quad (2)$$

で表される。第 1 項は遅い変数に対する運動エネルギーで、第 2 項はポテンシャルであり、第 3 項は (遅い変数と速い変数の間の) 電子格子相互作用である。 k は結合パラメータである。調和項のみの時は $V(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2}\omega^2(Q_1^2 + Q_2^2)$ である。電子系の密度演算子を ρ とする。 σ の期待値を $\text{Tr}(\rho\sigma) = \mathbf{r} = (x, y, z)$ と置き [6, 7]、運動方程式をつくると

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = \mathbf{P} \quad \frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\frac{dV(\mathbf{Q})}{d\mathbf{Q}} - \frac{k}{2}\mathbf{r} \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = k\mathbf{Q} \times \mathbf{r} \quad (4)$$

となる。(4) は ρ についてのシュレーディンガー方程式に相当する。今、 \mathbf{Q}, \mathbf{P} は 2 次元ベクトルなので $Q_3 = P_3 = 0$ である。よって、 $\frac{dP_3}{dt} = 0 = -\frac{k}{2}z$ より、 $z = 0$ となる。これは、スピンベクトルが (x, y) 平面を回転していることを意味する。スピンの大きさを 1 に規格化しておくと $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_\perp, 0) \equiv (x, y, 0)$ と表現でき、 $x^2 + y^2 = 1$ である。(4) の左辺が z 成分を持たないという条件から $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{r}_\perp$ となり結果として $\mathbf{r}_\perp = \frac{\mathbf{Q}}{Q}$ となる。つまり、 \mathbf{r}_\perp は \mathbf{Q} に断熱的に追従する。以上を使って運動方程式を書き下すと

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = \mathbf{P} \quad (5)$$

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\frac{dV(\mathbf{Q})}{d\mathbf{Q}} - \frac{k}{2}\frac{\mathbf{Q}}{Q} \quad (6)$$

のようになり、格子振動だけの方程式に帰着する。その保存量は

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2} + V(\mathbf{Q}) + \frac{k}{2}Q \quad (7)$$

$$J_z = (\mathbf{Q} \times \mathbf{P})_z \quad (8)$$

となる [6, 7]。しかし、 $V(\mathbf{Q})$ の項に、非調和なポテンシャルの項 $U_A = (b/3)(Q_1^3 - 3Q_1Q_2^2)$ を加えると J_z は保存量ではなくなる。この種のモデルは Bulgac-Kusnezov[8] によって論じられているが、振動モードが 3 次元で現実的でなく、また非調和ポテンシャルは考慮されていない。

2.1 3 回対称場が無い場合

まず、3 回対称場が無い場合、自由度と保存量の関係を見ると、自由度は 2 であり、保存量は E と J_z の 2 個なので、自由度が保存量の個数と等しい。よってこの系は可積分系 [9, 10] であり、軌道は規則的であることがわかる。

2.2 3 回対称場がある場合

3 回対称場 $U_A(\mathbf{Q})$ が入った場合、電子格子相互作用のパラメータ k の他に 3 回対称場の強さ b がある。ここで、 Q_1, Q_2 を $\alpha Q_1 = q_1, \alpha Q_2 = q_2$ のようにスケールし、 $\alpha = \sqrt{\frac{b}{k}}$ とすると

$$E = \frac{1}{2} \frac{k}{b} \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt} \right)^2 + \frac{\omega^2 k}{2} \frac{1}{b} \mathbf{q}^2 + \frac{k^{3/2}}{\sqrt{b}} \left[\frac{1}{2} \sqrt{q_1^2 + q_2^2} + \frac{q_1^3}{3} - q_1 q_2^2 \right] \quad (9)$$

となる。さらに、時間を $(kb)^{1/4} t = \tau$ のようにスケールし、スケールされた運動量 $\mathbf{p} = \frac{d\mathbf{q}}{d\tau}$ を導入する。最後に、スケールしたエネルギーと角振動数をそれぞれ $\epsilon = Eb^{1/2}k^{-3/2}, \Omega^2 = \omega^2 k^{-1/2}b^{-1/2}$ と置くと、エネルギーの式は

$$\epsilon = \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + \frac{1}{2} \Omega^2 \mathbf{q}^2 + \frac{1}{2} \sqrt{q_1^2 + q_2^2} + \frac{q_1^3}{3} - q_1 q_2^2 \quad (10)$$

となる。以上の式を用いて解析を行う。自由度に対して保存量はエネルギーのみとなり、自由度が保存量よりも 1 つ大きい値となるのでこの系は、非可積分系となり、カオスが期待される [9, 10]。今、 Ω を固定すると、 $\epsilon = \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^6 Eb^2$ となる。つまり、非調和項を大きくすることは、スケールされたエネルギー ϵ を大きくすることと同値である。以下では $\Omega = 1$ の場合に ϵ を大きくしていったポアンカレ断面の変化を調べる。図 2 に $\epsilon = 0.3$ 、図 3 に $\epsilon = 0.7$ を示す。これらの結果から分かるようにエネルギー ϵ を上げていくにしたがってポアンカレ断面 (q_1, p_1) 上でのカオス領域が徐々に広がっている。

3 量子化と準位統計

この節では古典論で見られたようなカオスが、量子系にどのような影響を与えるかということ明らかにする。具体的にはカオスの量子的兆候を調べるために経験的に有効とさ

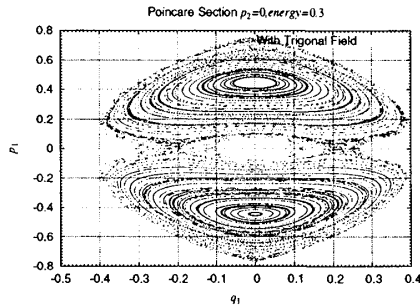


図 2: ポアンカレ断面 ($\Omega = 1, \epsilon = 0.3$)

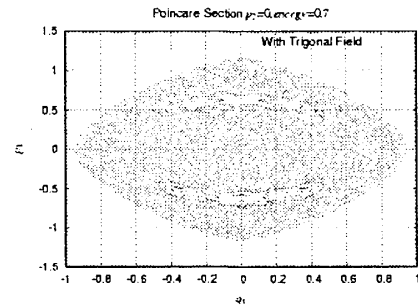


図 3: ポアンカレ断面 ($\Omega = 1, \epsilon = 0.7$)

れている準位間隔分布を求めた。古典論でカオスを示す系を量子化した場合に、準位間隔分布は Wigner 分布に近付くということが経験的に分かっている [11]。

3.1 3 回対称場が無い場合

3 回対称場の無い場合、固有値のエネルギー値と相互作用の強さ k の関係を見ると、準位反発があまり見られない。その結果準位間隔分布は図 4 に示すように電子格子相互作用をかなり大きくしてもカオスを示すような分布にはならず、Poisson 分布に近い分布となる。これは、古典ダイナミクスにおいて、相空間がすべて規則軌道 (トーラス) に占有されていることによる。

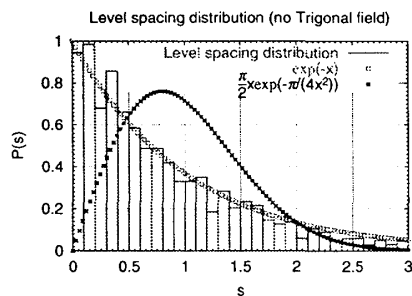


図 4: 準位間隔分布 $k = 4, b = 0$ (3 回対称場無し)

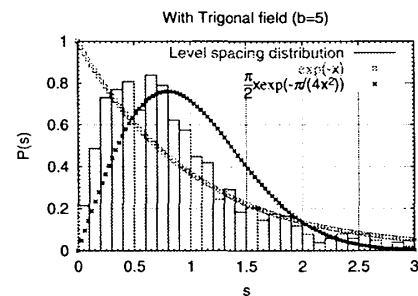


図 5: 準位間隔分布 $k = 4, b = 5$ (3 回対称場あり)

3.2 3 回対称場がある場合

非調和項 (3 回対称場) を持つ系を量子化すると、エネルギー準位間では激しく反発が起こっており、量子カオスが出現している。準位間隔分布をみると図 5 のように Poisson 分布よりも Wigner 分布に近い値を持つことがわかる。この場合の古典ダイナミクスでは、規則軌道も共存しているが相空間のほとんどがカオスの海に占有されていると言えよう。

4 電子軌道 g 因子

次に、このカオスの量子的兆候を実験的にはどのような量で捉えることができるかという問題を考える。我々は電子軌道 g 因子 [12] という観測量を用いてカオスの量子的兆候を捉えることを提案している [13]。Jahn-Teller 系の本質的特徴は振動モードによる核の運動と複数のレベルの非クラマーズ縮退にある電子との相互作用による結合である。特に、これらの縮退の中の電子軌道角運動量の抑制は常磁性錯体の重要な課題であると同時に電子状態の根元的問題でもある。

非調和項が無い場合に、Washimiya はこの系における励起状態の軌道角運動量の期待値を研究した [12]。その結果、エネルギー準位が高くなるにつれて角運動量の期待値

$$\langle L_z \rangle = \langle \Psi_{p,\ell=1/2} | L_z | \Psi_{p,\ell=1/2} \rangle \quad (11)$$

$$= \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n a_{n,p}^2 \right] \Xi, \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

の振舞が振動的になることを指摘した。ここで振動状態は $\ell = 1/2$ である。また、 Ξ は角運動量演算子を電子状態 χ_+, χ_- で挟んだときの行列の対角要素を表している (すなわち $\Xi = \langle \chi_+ | L_z | \chi_+ \rangle = -\langle \chi_- | L_z | \chi_- \rangle$)。式 (12) $a_{n,p}$ は固有ベクトル p 番目の調和振動子関数に対する成分である。ここでは、非調和項 (3 回対称場) の影響で軸対称性が破られることにより角運動量 $\langle L_z \rangle$ は良い量子数ではなくなる。この場合それぞれの p 準位について軌道角運動量の期待値は次式のように定義することができる。

$$g_p = \left| \sum_{\ell'} \sum_n (-1)^n a_{\ell',n,p}^2 \right|, \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

ここで ℓ' は 3 回対称場によって混じってくる $\ell \pm 3$ に対応している。図 6 に g_p の p 依存性を様々な b に関して示した。ここには Washimiya によって発見された $b = 0$ での規則的振動の振舞も示してある。これらの特徴は p に対するそれぞれの固有状態における n の偶数と奇数のそれぞれの構成する要素の干渉効果によるものと思われる。

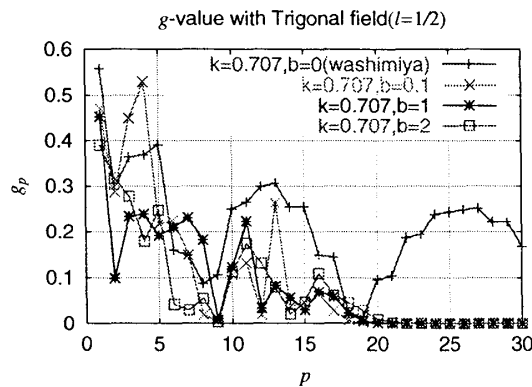


図 6: Washimiya 振動と 3 回対称場の影響

3回対称場を与えると、 g 因子の振動は非規則的になり一般に g_p は減少する。これは干渉によるキャンセル効果である。 $p = 9$ のときのキャンセル効果をみると3回対称場がないときと比べて明らかに減少している。 $p = 8$ の場合はそれほど違いが見られない。 $p = 3 \sim 7$ の振舞は複雑であるが、特に、 $p = 2$ のときの固有状態はそれほど違いはない。 $p = 20$ あたりまで来ると電子の軌道角運動量は完全に消失している。ここでは3回対称場による角運動量の消失が完全に起こっていると考えられる。

5 まとめ

本稿では、ヤーンテラー系の量子カオスを考察した。非調和項が無い場合、系は可積分系であり、量子系の準位統計は Poisson 型となる。非調和項がある場合は、古典論では、カオスと規則軌道の共存する混合系である。しかし非調和項の強さが十分大きい場合、相空間を占有する軌道がほとんどカオス的であるため、対応する量子系の準位統計が Wigner 型であることがわかった。また、ここでは錯体常磁性に關与する g 因子の振動に与えるカオスの効果を解析し、 g 因子の振動構造の抑制或不規則振動の発生を示して議論した。

参考文献

- [1] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人, "配位子場理論とその応用", 裳華房, (1969)
- [2] H.C.Longuet-Higgins U.öfik M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc.A, **244**(1958), 1
- [3] A.Shapere, F.Wilczek, *Geometric Phase in Physics*, World Scientific, (1989)
- [4] M.C.M.O'Brien, Proc.Soc.Roy.A, **281**(1964), 323
- [5] M.Brack R.K.Bhaduri, "Semiclassical Physics", Addison-Wesley Pub., (1997)
- [6] 中村勝弘, "量子物理学におけるカオス", 岩波書店, (1998)
- [7] K.Nakamura, "Quantum Chaos - A New Paradigm of NonLinear Dynamics", Cambridge University Press, (1993)
- [8] A.Bulgac, Chaos Solitons & Fractals, **5**(1995), 1051
- [9] V.I.Arnold, "Mathematical Methods of Classical Mechanics", Nauka, Moscow, (1974)
- [10] A.J.Lichtenberg M.A.Lieberman, "Regular and Chaotic Dynamics", Springer-Verlag, (1990)
- [11] O.Bohigas M.J.Giannoni C.Schmit, Phys.Rev.Lett, **52** (1984), 1
- [12] S.Washimiya, Phys.Rev.Lett, **28** (1972), 556
- [13] H.Yamasaki, Y.Natsume, A.Terai and K.Nakamura, in preparation